

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-220952
 (43)Date of publication of application : 05.08.2004

(51)Int.Cl. H01M 4/58
 H01M 10/40

(21)Application number : 2003-007916 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

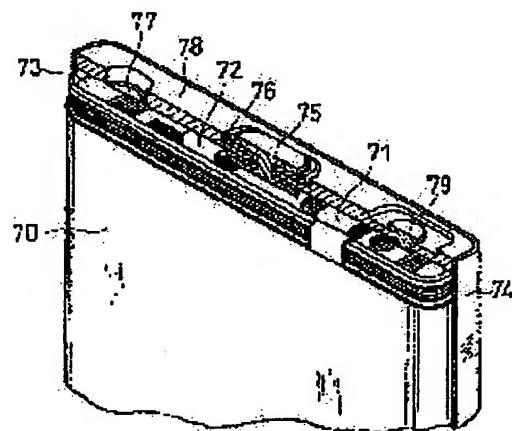
(22)Date of filing : 16.01.2003 (72)Inventor : NAGAYAMA MASATOSHI YOSHIZAWA KOJI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of improving stability of a crystal structure of a positive electrode active material, and of keeping high heat resistance even in an overcharged state.

SOLUTION: The positive electrode active material of this nonaqueous electrolyte secondary battery is formed of a lithium-containing composite oxide; the composite oxide is expressed by a general formula $LizCo_{1-x-y}MgxMyO_2$; the element M included in the general formula is at least one selected from a group comprising Al, Ti, Sr, Mn, Ni, and Ca; and x, y and z included in the general formula satisfy (a) $0 \leq z \leq 1.03$, (b) $0.005 \leq x \leq 0.1$ and (c) $0.001 \leq y \leq 0.03$. The composite oxide has a crystal structure belonging to a hexagonal system in an overcharge region having a potential exceeding 4.25 V with respect to Li; and the maximum value of an oxygen generation peak in a gas chromatograph mass spectrometry measurement of the composite oxide in the overcharge region is in the range of 330-370° C.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-220952
(P2004-220952A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

9

(51) Int.Cl.⁷
H01M 4/58
H01M 10/40

F1
H01M 4/58
H01M 10/40

テーマコード(参考)
5H029
5H050

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-7916(P2003-7916)
(22) 出願日 平成15年1月16日(2003.1.16)

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(74) 代理人 100072431
弁理士 石井 和郎
(74) 代理人 100117972
弁理士 河崎 真一
(72) 発明者 永山 雅敏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
(72) 発明者 芳澤 浩司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

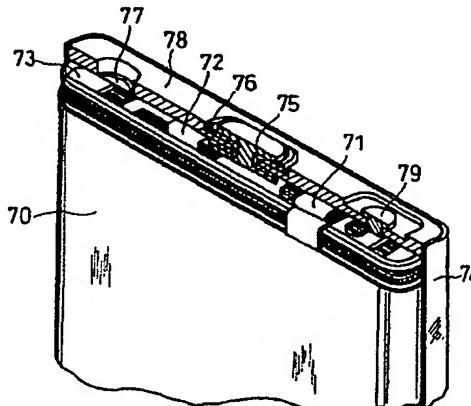
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解質二次電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】正極活物質の結晶構造の安定性を向上させ、過充電時においても高い耐熱性を保持する非水電解質二次電池の提供を可能にする。

【解決手段】リチウム含有複合酸化物からなる正極活物質であって、前記複合酸化物は、一般式: $L_i z Co_{1-x-y} Mg_x M_y O_2$ で表され、前記一般式に含まれる元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種であり、前記一般式に含まれるx、yおよびzは、(イ) $0 \leq z \leq 1.03$ 、(ロ) $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、および(ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$ を満たし、前記複合酸化物は、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、六方晶系に帰属される結晶構造を有し、前記過充電領域における前記複合酸化物のガスクロマトグラフ質量分析測定における酸素発生ピークの極大値が、330~370°Cの範囲にある非水電解質二次電池用正極活物質。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム含有複合酸化物からなる正極活物質であって、前記複合酸化物は、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、六方晶系に帰属される結晶構造を有し、前記過充電領域における前記複合酸化物のガスクロマトグラフ質量分析測定における酸素発生ピークの極大値が、330～370℃の範囲にある非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】

リチウム含有複合酸化物からなる正極活物質であって、前記複合酸化物は、一般式： $Li_zCo_{1-x-y}Mg_xM_yO_2$ で表され、前記一般式に含まれる元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種であり、前記一般式に含まれるx、yおよびzは、(イ) $0 \leq z \leq 1.03$ (ロ) $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、および(ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$ を満たし、

前記複合酸化物は、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、六方晶系に帰属される結晶構造を有し、前記過充電領域における前記複合酸化物のガスクロマトグラフ質量分析測定における酸素発生ピークの極大値が、330～370℃の範囲にある非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】

正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解質からなる二次電池であって、前記正極は、リチウム含有複合酸化物からなり、前記複合酸化物は、一般式： $Li_zCo_{1-x-y}Mg_xM_yO_2$ で表され、前記一般式に含まれる元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種であり、前記一般式に含まれるx、yおよびzは、(イ) $0 \leq z \leq 1.03$ 、(ロ) $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、および(ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$ を満たし、

前記複合酸化物は、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、六方晶系に帰属される結晶構造を有し、前記過充電領域における前記複合酸化物のガスクロマトグラフ質量分析測定における酸素発生ピークの極大値が、330～370℃の範囲にある非水電解質二次電池。

【請求項4】

通常作動状態における充電終止電圧が、4.25V以上に設定されている請求項3記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主として、非水電解質二次電池の正極に用いる活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

非水電解質二次電池の正極に用いられる活物質としては、リチウム含有複合酸化物が広く用いられており、なかでもコバルトを含む複合酸化物が主流を占めている。しかし、電池電圧が4.2V付近（正極電位が金属Liに対して4.25V付近）から4.45Vとなる充電状態の非水電解質二次電池では、コバルトを含む複合酸化物は、六方晶系から単斜晶系へと相転移する。さらに電池を充電することにより、複合酸化物は六方晶系へ相転移するが、4.6V付近から、再度、単斜晶系が出現する（非特許文献1参照）。

【0003】

単斜晶系の結晶構造は、結晶全体が歪むことによって出現するものである。従って、単斜晶系の複合酸化物では、結晶構造を維持する中心的役割を担っている酸素イオンと、その周囲に存在する金属イオンとの結合力が低下しており、複合酸化物の耐熱性は、著しく低下している。複合酸化物の耐熱性が低下すると、複合酸化物が分解して、酸素が発生することが知られている。

【0004】

そこで、過充電状態においても正極活物質の結晶構造を安定に維持するために、複合酸化物に特定の元素を固溶させる技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、同様の技術により、非水電解質二次電池の高温でのサイクル特性が向上するという報告もある（例えば、特許文献2参照）。

一方、ニッケルを主成分として含む複合酸化物においても、その結晶構造を安定に維持させるために、複合酸化物に特定の元素を固溶させる技術が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

【0005】

【非特許文献1】

J. Electrochem. Soc., 第141巻, 1994年, p. 2972-2977

【特許文献1】

特開2002-203553号公報

【特許文献2】

特開2001-319652号公報

【特許文献3】

特開2002-289261号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、活物質の組成を制御するだけでは、その安定性を高めることは困難である。例えば、特許文献1、2には、合成温度が記載されていないことから、特許文献1、2記載の活物質は、従来のように、少なくとも1000℃未満で原料混合物の焼成を行うことにより、製造されていると考えられる。通常、1000℃以上の温度で活物質を合成すると、製造過程で生じる酸素欠損等により、活物質の安定性は却って低くなるからである。しかしながら、酸素欠損等の発生を防止することさえできれば、活物質原料の焼成温度が高い程、活物質の構造安定性は高くなると考えられる。

【0007】

また、特許文献3では、そこで開示するニッケルを主成分として含む複合酸化物が、DSC測定において、270～350℃の範囲に熱分解ピークを有することが述べられている。しかしながら、活物質の製造工程においては、900℃以下の温度で原料混合物の焼成が行われていることから、特許文献3記載の活物質の熱安定性の向上には限界があり、満足のいくレベルには達していない。しかも、ニッケルを主成分として含む複合酸化物は、コバルトを主成分として含む複合酸化物に比べ、2価から3価への酸化反応を起こしにくいため、NiOが生成し易く、酸素欠損を生じやすい。

【0008】

【課題を解決するための手段】

非水電解質二次電池の正極に用いられる活物質の過充電状態における安定性を高め、電池の安全性を向上させるには、活物質である複合酸化物が、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、六方晶系を維持し、单斜晶系に相転移しないことが望まれる。また、非水電解質二次電池の過充電領域における熱暴走は、構造の不安定な正極活物質から放出された酸素と電解液との反応がトリガーとなって発生することから、高温での酸素発生を極力防止する必要がある。

【0009】

本発明は、以上に鑑みてなされたものであり、リチウム含有複合酸化物からなり、前記複合酸化物は、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、六方晶系に帰属される結晶構造を有し、前記過充電領域における前記複合酸化物のガスクロマトグラフ質量分析測定における酸素発生ピークの極大値が、330～370℃の範囲にある非水電解質二次電池用正極活物質に関する。

本発明は、また、リチウム含有複合酸化物からなり、前記複合酸化物は、一般式： $L_i z C_{1-x-y} M_g x M_y O_2$ で表され、前記一般式に含まれる元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種であり、前記一般式に含まれるx、yおよびzは、(イ) 0 ≤ z ≤ 1.03、(ロ) 0.005 ≤ x ≤ 0.1、および(ハ) 0.001 ≤ y ≤ 0.03を

0.005 ≤ x ≤ 0.1、および(ハ) 0.001 ≤ y ≤ 0.03を満たし、前記複合酸化物は、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、六方晶系に帰属される結晶構造を有し、前記過充電領域における前記複合酸化物のガスクロマトグラフ質量分析測定における酸素発生ピークの極大値が、330～370℃の範囲にある非水電解質二次電池用正極活物質に関する。

本発明は、また、上述のいずれかの正極活物質からなる正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解質からなる非水電解質二次電池に関する。

前記非水電解質二次電池は、通常作動状態における充電終止電圧が、4.25V以上に設定されていることが好ましい。例えば、4.30V、4.35V、4.40V…に設定することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウム含有複合酸化物からなり、前記複合酸化物は、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、六方晶系に帰属される結晶構造を有する。すなわち、従来のリチウム含有複合酸化物が、金属Liに対して4.25Vを超える電位を有する過充電領域において、单斜晶系の結晶構造を有するのに対し、本発明に係るリチウム含有複合酸化物は、過充電領域においても、六方晶系を維持できる。

【0011】

リチウム含有複合酸化物が、過充電領域においても、六方晶系を維持している場合、結晶全体に歪みが生じにくくなり、活物質の分解や電池の熱暴走が抑制される。したがって、過充電領域における複合酸化物のガスクロマトグラフ質量分析（以下、GC/MSという。）測定を行う場合、酸素発生ピークの極大値は、330～370℃の範囲に存在する。仮に酸素発生ピークの極大値が330℃未満の場合、過充電領域の複合酸化物において、六方晶系を維持している割合が少なくなり、もしくは結晶内の歪みが十分に小さいとは言い難い。従って、過充電時の電池が熱暴走を起こす可能性がある。なお、酸素発生ピークの極大値は、340℃以上であることがより好ましい。

【0012】

以下、本発明の実施形態をいくつか例示する。

本発明に係る好ましいリチウム含有複合酸化物として、一般式が、 $L_i z C_{1-x-y} M_g x M_y O_2$ で表され、前記一般式に含まれる元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種であり、前記一般式に含まれるx、yおよびzは、(イ) 0 ≤ z ≤ 1.03、(ロ) 0.005 ≤ x ≤ 0.1、および(ハ) 0.001 ≤ y ≤ 0.03を

満たすものが挙げられる。なお、 z の値は電池の充放電により変化する。

【0013】

合成直後の一般式においては、 z 値は、 $1.0 \leq z \leq 1.03$ を満たすことが好ましい。この場合、たとえ活物質原料の高温焼成を行ったとしても、活物質におけるリチウム欠損の発生が抑制されるため、構造安定性の高い活物質を得ることが可能になる。 z が 1.03 を超えると、リチウムが過剰になりすぎ、活物質が比較的強いアルカリ性を呈して電極形成時の安定性が損なわれ、また、Al芯材の腐蝕が起こる場合がある。合成直後の活物質の z が 1.0 以上であればリチウム欠損の発生を抑制する効果は得られるが、活物質の構造安定性をより高めるには、 z が 1.01 以上であることが特に好ましい。

【0014】

一方、 z が 1 未満では、高性能活物質の合成に必要なリチウムが不足する。すなわち、活物質に含まれる Co_3O_4 、 MgO 、元素Mの酸化物などの副生成物の含有率が高くなり、 Co_3O_4 や MgO に起因する電池内部でのガス発生、活物質中の Mg 量が相対的に減少することによる活物質の熱安定性の低下、容量低下などが起こる。

【0015】

マグネシウムは、酸素との結合力が非常に高いと考えられている。従って、活物質の原料混合物にマグネシウム源を添加することにより、活物質に酸素欠損が生じるのを抑制する効果が得られる。また、マグネシウムには、活物質の合成の際に、粒子の焼結を抑制する効果があると考えられる。

【0016】

上記のように、原料混合物に含まれる Li 量を過剰にしたことにより、活物質におけるリチウム欠損の発生が抑制されている上に、 Mg の添加により、活物質における酸素欠損の発生も抑制されている。このような Mg 添加の効果と Li 過剰の効果が同時に奏されることにより、原料混合物の極めて高温での焼成が可能になる。すなわち、従来は採用されてこなかった 1000°C 以上の高温で原料混合物の焼成を行っても、活物質におけるリチウム欠損や酸素欠損の発生が大きく抑制される。そして、高温焼成の結果、極めて結晶性が高く、構造安定性に優れた活物質が生成する。

【0017】

上記のような Mg の効果を得るには、 $0.005 \leq x \leq 0.1$ を満たす必要がある。 x が 0.005 未満では、 Mg が少なすぎて、十分な効果が得られない。一方、 x が 0.1 を超えると、 Mg が多すぎて、活物質の容量低下が問題になる。ただし、容量低下が許容できる範囲では、 Mg 量が多いほど好ましく、できれば $0.08 \leq x$ であることが好ましい。

【0018】

元素Mは、サイクル特性の向上のために必要な元素である。Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaのなかでは、特に、Al、Mn、Niを用いることが好ましい。元素Mの効果を得るには、少なくとも $0.001 \leq y$ を満たす必要があるが、 $0.03 < y$ になると、活物質の容量低下が問題になる。

【0019】

本発明に係る一般式が $\text{Li}_{2-x-y}\text{Mg}_x\text{MyO}_2$ で表される複合酸化物は、例えば以下のように、原料混合物を調製する工程(a)と、前記原料混合物を $1000\sim1100^{\circ}\text{C}$ で酸化雰囲気で焼成する工程(b)とを有する製造法により合成される。

【0020】

前記原料混合物は、リチウム源、コバルト源、マグネシウム源および元素M源からなる。ただし、コバルト源、マグネシウム源および元素M源から選ばれる2種以上は、複合物を形成していてもよい。例えば、コバルト源とマグネシウム源には、コバルトとマグネシウムとの共晶水酸化物または共晶酸化物を、コバルト源とマグネシウム源と元素M源には、コバルトとマグネシウムと元素Mとの共晶水酸化物または共晶酸化物を用いることができる。

【0021】

リチウム源には、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0022】

30 コバルト源には、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酸化コバルト、フッ化コバルト等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0023】

マグネシウム源には、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蔴酸マグネシウム、硫化マグネシウム、水酸化マグネシウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0024】

元素M源には、例えば、以下を用いることができる。アルミニウム源には、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硫酸アルミニウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0025】

チタン源には、酸化チタン、フッ化チタン等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】

ストロンチウム源には、酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、亜酸ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、硫化ストロンチウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0027】

マンガン源には、酸化マンガン、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、フッ化マンガン、塩化マンガン、オキシ水酸化マンガン等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0028】

ニッケル源には、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酸化ニッケル等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】

カルシウム源には、酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫化カルシウム、水酸化カルシウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0030】

工程(a)では、 n_x モルのマグネシウム、 n_y モルの元素M、 n_z ($1 - x - y$)モルのコバルト、および n_z モルのリチウムを含む原料混合物($0 < n$)を、 x 、 y および z が、(イ) $1.0 \leq z \leq 1.03$ 、(ロ) $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、および(ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$ を満たすように調製する。

【0031】

工程(b)では、原料混合物を $1000\sim1100^{\circ}\text{C}$ で、酸化雰囲気で焼成する。焼成温度が 1000°C 未満では、活物質の結晶性を従来よりも高めることができ難であり、過充電領域でも六方晶系を維持する極めて優れた活物質を得ることができない。一方、焼成温度が 1100°C を超えると、リチウム欠損や酸素欠損を抑制することが困難になり、却って活物質の構造安定性が低下する。焼成は5~20時間行なうことが好ましい。

【0032】

本発明の製造法においては、工程(b)の後に、焼成物を $300\sim750^{\circ}\text{C}$ で、酸化雰囲気下で再焼成することにより、酸素欠損をさらに抑制することが可能である。酸素欠損をさらに抑制する効果を得るために、焼成温度にもよるが、5~10時間の再焼成を行うことが効果的である。再焼成は、酸素雰囲気または空気雰囲気下で行なうことが好ましい。

【0033】

正極活物質以外の正極材料、負極、セパレータ、および

非水電解質には、従来から非水電解質二次電池に用いられている材料を特に限定なく用いることができる。例えば、正極には、カーボンブラックからなる導電材、樹脂からなる接着剤などを含ませることができる。また、負極には、黒鉛などの炭素材、樹脂からなる接着剤などを含ませることができる。また、セパレータには、ポリオレフィン、ポリアミドなどからなる織布または不織布を用いることができる。また、非水電解質には、リチウム塩を溶解した非水溶媒を用いることができる。

【0034】

【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

(イ) 正極活物質の調製

コバルトと、マグネシウムとを、 $0.945 : 0.05$ のモル比で含む共晶水酸化物を調製した。

この共晶水酸化物と、水酸化アルミニウムと、炭酸リチウムとを混合し、コバルトと、マグネシウムと、アルミニウムと、リチウムとを、 $0.945 : 0.05 : 0.005 : 1.01$ のモル比で含む原料混合物を得た。

【0035】

次に、得られた原料混合物を、 1050°C で、空気雰囲気下で10時間焼成することにより、正極活物質 $L_{1.01}C_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O_2$ を得た。この活物質は、 $z = 1.01$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

【0036】

(ロ) 正極の作製

30 100重量部の上記 $L_{1.01}C_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O_2$ に、導電剤としてアセチレンブラックを3重量部、接着剤としてポリ四フッ化エチレンを7重量部、カルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液を100重量部添加し、攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。次いで、厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔芯材の両面に前記正極合剤を塗布し、乾燥した。次いで、乾燥した塗膜を芯材とともにローラで圧延し、所定寸法に裁断して、正極とした。正極には、アルミニウム製正極リードを溶接した。

40 【0037】

(ハ) 負極の作製

鱗片状黒鉛を平均粒径が約 $20\mu\text{m}$ になるように粉碎・分級した。得られた鱗片状黒鉛100重量部に、接着剤としてスチレン/ブタジエンゴムを3重量部、カルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液を100重量部添加し、攪拌・混合し、ペースト状負極合剤を得た。次いで、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔芯材の両面に前記負極合剤を塗布し、乾燥した。次いで、乾燥した塗膜を芯材とともにローラで圧延し、所定寸法に裁断して、負極とした。負極には、ニッケル製負極リードを溶接した。

【0038】

(二) 非水電解液

30体積%のエチレンカーボネートと70体積%のγ-ブチロラクトンとの混合溶媒に、 1 mol/L の濃度でLiBF₄を溶解して、非水電解液を調製した。

【0039】

(ホ) 電池の組み立て

図1に示すような角型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

まず、正極と負極とを、厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを介して巻回して、電極群70を構成した。正極と負極には、それぞれアルミニウム製正極リード71およびニッケル製負極リード72を接続した。電極群の上部にポリエチレン樹脂製の絶縁板73を装着し、電池ケース74内に収容した。正極リードの他端は、下記の所定の安全弁77を有する封口板78の下面にスポット溶接した。また、負極リードの他端は、封口板の中心部にある端子孔に絶縁材料76を介して挿入されているニッケル製負極端子75の下部と電気的に接続した。電池ケースの開口端部と封口板の周縁部とをレーザ溶接してから、封口板に設けてある注入孔から所定量の非水電解液を注液した。最後に注入孔をアルミニウム製の封栓79で塞ぎ、レーザー溶接で注液孔を密封して、電池を完成させた。

【0040】

(～) 評価

[X線回折測定]

得られた電池を、 1 C の電流値で電池電圧が 4.2 V 、 4.45 V 、 4.6 V または 4.8 V になるまで充電した。そして、過充電状態の電池を分解して、正極を取り出し、正極合剤を採取した。

次いで、正極合剤を、X線回折測定で分析した。得られた回折パターンを図2に示す。図2において、パターン(a)、(b)、(c)および(d)は、それぞれ電池電圧が 4.2 V 、 4.45 V 、 4.6 V および 4.8 V になるまで充電した場合に得られたものである。なお、ピークA₁、A₂は六方晶に帰属され、ピークB₁は単斜晶に帰属される。

図2から明らかなように、本実施例の正極合剤は、すべて実質的に六方晶系のパターンを示している。このことから、本発明の正極活物質は、電池電圧 4.8 V の過充電領域においても、分解を起こしにくい、極めて安定性に優れたものであることが判る。

【0041】

[GC/MS測定]

得られた電池を、 1 C の電流値で電池電圧が 4.7 V になるまで充電した。そして、過充電状態の電池を分解して、正極を取り出し、正極合剤を採取した。

次いで、GC/MS測定において、正極合剤を室温から

500°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、酸素発生挙動を観測した。ここで得られた酸素発生スペクトル(A)を図3に示す。

図3から明らかのように、スペクトル(A)において、酸素発生ピークの極大値は、 350°C より高温側に位置している。このことから、本発明の正極活物質は、電池電圧 4.7 V の過充電領域において高温に暴露されても、酸素を発生しながら分解しにくい、極めて安定性に優れたものであることが判る。

【0042】

[示差走査熱量測定]

得られた電池を、 1 C の電流値で電池電圧が 4.7 V になるまで充電した。そして、過充電状態の電池を分解して、正極を取り出し、正極合剤を採取した。

次いで、示差走査熱量測定装置を用いて、正極合剤を室温から $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、重量減少挙動を観測した。ここで得られた重量減少スペクトル(X)を図4に示す。図4から明らかのように、スペクトル(X)において、重量減少が起り始めるのは、 300°C 付近からである。この結果は、GC/MS測定の結果と良く対応している。このことから、本発明の正極活物質は、電池電圧 4.7 V の過充電領域において高温に暴露されても、酸素を発生しながら分解しにくい、極めて安定性に優れたものであることが判る。

【0043】

《実施例2～6》

実施例2～6においては、正極活物質の調製において、水酸化アルミニウムの代わりに、それぞれ酸化チタン、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いた。

上記以外は、実施例1と同様にして、実施例2の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Ti_{0.005}O₂、実施例3の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Sr_{0.005}O₂、実施例4の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Mn_{0.005}O₂、実施例5の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Ni_{0.005}O₂、および実施例6の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Ca_{0.005}O₂を得た。これららの活物質は、z=1.01、x=0.05、y=0.005を満たしている。

【0044】

各実施例においては、上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	組成	z	焼成温度	GC/MS 極大値
実施例1	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	355°C
実施例2	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	352°C
実施例3	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	356°C
実施例4	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	350°C
実施例5	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	350°C
実施例6	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	357°C

【0046】

《実施例7》

原料混合物を、1050°Cで、空気雰囲気下で10時間焼成したのち、700°Cで、空気雰囲気下で10時間再焼成したこと以外、実施例1と同様にして、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。この活物質は、 $z = 1.01$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

【0047】

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表2に示す。

【0048】

《実施例8～12》

実施例8～12においては、正極活物質の調製において、水酸化アルミニウムの代わりに、それぞれ酸化チタン、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いた。

10 *上記以外は、実施例7と同様にして、実施例8の正極活

物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例9の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例

10の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例11の正極活物質

$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$ 、実施例12の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$ 、および実施例12の正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。これらの活物質は、 $z = 1.01$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.005$ を満たしている。

【0049】

各実施例においては、上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

	組成	z	焼成温度	再焼成温度	GC/MS 極大値
実施例7	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	700°C	360°C
実施例8	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	700°C	358°C
実施例9	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	700°C	362°C
実施例10	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	700°C	358°C
実施例11	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	700°C	358°C
実施例12	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	700°C	364°C

【0051】

《比較例1》

コバルト源である酸化コバルトと、炭酸リチウムとを混合し、コバルトと、リチウムとを、1:1.01のモル比で含む原料混合物を得た。

次に、得られた原料混合物を、900°Cで、空気雰囲気下で10時間焼成することにより、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2$ を得た。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池を実施例1と同様に評価した。

【0052】

得られた回折パターンを図5に示す。図5において、パ

ターン(a)、(b)、(c)および(d)は、それぞれ電池電圧が4.2V、4.45V、4.6Vおよび4.8Vになるまで充電した場合に得られたものである。なお、ピークA₁、A₂は六方晶に帰属され、ピークB₁、B₂は単斜晶に帰属される。

図5から明らかのように、パターン(b)、(c)および(d)は、単斜晶系のパターンを示している。このことから、本比較例の正極活物質は、4.2Vを超える過充電領域では、容易に分解を起こす可能性が高いことが判る。

【0053】

次に、電池電圧が4.7Vになるまで充電した過充電状態の活物質のGC/MS測定で得られた酸素発生スペク

13

トル（B）を図3に示す。

図3から明らかなように、スペクトル（B）において、酸素発生ピークの極大値は、250°Cより低温側に位置している。このことから、本比較例の正極活物質は、過充電領域において高温に暴露されると、酸素を発生しながら分解する可能性が高いことが判る。

【0054】

次に、電池電圧が4.7Vになるまで充電した過充電状態の活物質の示差走査熱量測定で得られた重量減少スペクトル（Y）を図4に示す。

図4から明らかなように、スペクトル（Y）において、重量減少が起り始めるのは、200°C付近からである。この結果は、GC/MS測定の結果と良く対応している。このことから、本比較例の正極活物質は、過充電領域において高温に暴露されると、酸素を発生しながら分解する可能性が高いことが判る。

【0055】

《比較例2》

比較例1と同様の原料混合物を、1050°Cで、空気雰囲

*
14
*
1.01CoO₂を得た。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表3に示す。

【0056】

《比較例3》

比較例1と同様の原料混合物を、1050°Cで、空気雰囲
10
1.01CoO₂を得た。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表3に示す。

【0057】

【表3】

	組成	<i>z</i>	焼成温度	再焼成温度	GC/MS 極大値
比較例1	Li _{1.01} CoO ₂	1.01	900°C	—	241°C
比較例2	Li _{1.01} CoO ₂	1.01	1050°C	—	243°C
比較例3	Li _{1.01} CoO ₂	1.01	1050°C	700°C	248°C

【0058】

《比較例4》

実施例1と同様の原料混合物を、900°Cで、空気雰囲
1.01CoO_{0.945MgO}、0.05Al₂O₃

2を得た。この活物質は、*z*=1.01、*x*=0.05、*y*=0.005を満たしている。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表4に示す。

【0059】

《比較例5～9》

比較例5～9においては、正極活物質の調製において、水酸化アルミニウムの代わりに、それぞれ酸化チタン、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いた。

上記以外は、比較例4と同様にして、比較例5の正極活

物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Ti_{0.005}O₂、比較例6の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Sr_{0.005}O₂、比較例
7の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Mn_{0.005}O₂、比較例8の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Ni_{0.005}O₂、および比較例9の正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Ca_{0.005}O₂を得た。こ
れらの活物質は、1/z=1.01、x=0.05、y=0.005を満たしている。

【0060】

各比較例においては、上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表4に示す。

【0061】

【表4】

	組成	z	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例4	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	900°C	265°C
比較例5	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	900°C	260°C
比較例6	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	900°C	265°C
比較例7	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	900°C	261°C
比較例8	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	900°C	260°C
比較例9	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	900°C	263°C

【0062】

《比較例10》

実施例1と同様の共晶水酸化物と、水酸化アルミニウムと、炭酸リチウムとを混合し、コバルトと、マグネシウムと、アルミニウムと、リチウムとを、0.945:0.05:0.005:0.97のモル比で含む原料混合物を得た。

この原料混合物を、1050°Cで、空気雰囲気下で10時間焼成することにより、正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。この活物質は、 $z=0.97$ 、 $x=0.05$ 、 $y=0.005$ を満たしている。

ここで得られた活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表5に示す。

【0063】

《比較例11～15》

比較例11～15においては、正極活物質の調製において、水酸化アルミニウムの代わりに、それぞれ酸化チタニウム、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いた。

上記以外は、比較例10と同様にして、比較例11の正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例12の正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例13の正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$ 、比較例14の正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$ 、および比較例15の正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。これらの活物質は、 $z=0.97$ 、 $x=0.05$ 、 $y=0.005$ を満たしている。

【0064】

各比較例においては、上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表5に示す。

【0065】

【表5】

	組成	z	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例10	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.97	1050°C	269°C
比較例11	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	0.97	1050°C	266°C
比較例12	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	0.97	1050°C	270°C
比較例13	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	0.97	1050°C	266°C
比較例14	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$	0.97	1050°C	265°C
比較例15	$\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$	0.97	1050°C	269°C

【0066】

《実施例13～15および比較例16～18》

次に、原料混合物の焼成温度について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の焼成温度を表6に示すように変化させたこと以外、実施例1と同様にして、正極活物質 $\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を

組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表6に示す。

表6から明らかなように、焼成温度が1000°C未満の低温領域および1100°Cを超える高温領域の場合、活物質の過充電安定性は顕著に低下した。

【0067】

【表6】

	組成	<i>z</i>	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例16	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	900°C	265°C
比較例17	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	980°C	269°C
実施例13	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1000°C	355°C
実施例14	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	355°C
実施例15	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1100°C	354°C
比較例18	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1120°C	260°C

【0068】

《実施例16～20および比較例19》

次に、活物質におけるLi含有率(*z*値)について、さらに詳細に検討した。具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例1と同様にして、表7に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表7に示す。

10*す。

表7から明らかなように、*z*が0.99の場合には、活物質の過充電安定性が低く、その上、容量低下が生じた。一方、*z*が1.04の場合には、活物質の過充電安定性は優れていたが、活物質のアルカリ性が強すぎて、安定な極板の製造が困難であった。

【0069】

【表7】

	組成	<i>z</i>	焼成温度	GC/MS 極大値
実施例16	$\text{Li}_{1.04}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.04	1050°C	357°C
実施例17	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.03	1050°C	356°C
実施例18	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.01	1050°C	355°C
実施例19	$\text{Li}_{1.005}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.005	1050°C	355°C
実施例20	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	1.00	1050°C	352°C
比較例19	$\text{Li}_{0.99}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.99	1050°C	269°C

【0070】

《実施例21～27および比較例20》

次に、活物質におけるMg含有率(*x*値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例1と同様にして、表8に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様に

※して、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表8に示す。

表8から明らかなように、*x*が0.005未満の場合は、過充電安定性が低くなつた。

【0071】

【表8】

	組成	<i>x</i>	<i>z</i>	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例20	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99}\text{Mg}_{0.004}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.004	1.01	1050°C	268°C
実施例21	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	1.01	1050°C	340°C
実施例22	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.985}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.01	1.01	1050°C	348°C
実施例23	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.978}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.02	1.01	1050°C	350°C
実施例24	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.968}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.03	1.01	1050°C	355°C
実施例25	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.958}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.05	1.01	1050°C	355°C
実施例26	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.915}\text{Mg}_{0.08}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.08	1.01	1050°C	357°C
実施例27	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.895}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.1	1.01	1050°C	360°C

【0072】

《実施例28～32および比較例21》

次に、元素MとしてAIを用いた場合において、活物質におけるAIの含有率(*y*値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例1と同様にして、表9に示す組成の正極活物質を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定

により評価した。結果を表9に示す。

【0073】

*【表9】

*

	組成	y	z	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例21	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	1.01	1050°C	281°C
実施例28	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	1.01	1050°C	350°C
実施例29	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	1.01	1050°C	355°C
実施例30	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	1.01	1050°C	355°C
実施例31	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	1.01	1050°C	358°C
実施例32	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	1.01	1050°C	355°C

【0074】

《実施例33～37および比較例22》

次に、元素MとしてTiを用いた場合において、活物質におけるTiの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例2と同様にして、表10に示す組成の正極活物質※

※を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表10に示す。

【0075】

【表10】

	組成	y	z	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例22	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	1.01	1050°C	275°C
実施例33	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	1.01	1050°C	348°C
実施例34	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	1.01	1050°C	352°C
実施例35	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	1.01	1050°C	352°C
実施例36	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	1.01	1050°C	352°C
実施例37	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	1.01	1050°C	355°C

【0076】

《実施例38～42および比較例23》

次に、元素MとしてSrを用いた場合において、活物質におけるSrの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例3と同様にして、表11に示す組成の正極活物質★

★を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表11に示す。

【0077】

【表11】

	組成	y	z	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例23	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.0008}\text{O}_2$	0.0008	1.01	1050°C	277°C
実施例38	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.001}\text{O}_2$	0.001	1.01	1050°C	351°C
実施例39	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$	0.005	1.01	1050°C	356°C
実施例40	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$	0.01	1.01	1050°C	358°C
実施例41	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.03}\text{O}_2$	0.03	1.01	1050°C	358°C
実施例42	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$	0.05	1.01	1050°C	358°C

【0078】

《実施例43～47および比較例24》

次に、元素MとしてMnを用いた場合において、活物質におけるMnの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、実施例4と同様にして、表12に示す組成の正極活物質

を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表12に示す。

【0079】

【表12】

	組成	y	z	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例24	$Li_{1.01}Co_{0.9492}Mg_{0.05}Mn_{0.0008}O_2$	0.0008	1.01	1050°C	270°C
実施例43	$Li_{1.01}Co_{0.949}Mg_{0.05}Mn_{0.001}O_2$	0.001	1.01	1050°C	347°C
実施例44	$Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Mn_{0.005}O_2$	0.005	1.01	1050°C	350°C
実施例45	$Li_{1.01}Co_{0.94}Mg_{0.05}Mn_{0.01}O_2$	0.01	1.01	1050°C	350°C
実施例46	$Li_{1.01}Co_{0.93}Mg_{0.05}Mn_{0.03}O_2$	0.03	1.01	1050°C	351°C
実施例47	$Li_{1.01}Co_{0.9}Mg_{0.05}Mn_{0.05}O_2$	0.05	1.01	1050°C	351°C

【0080】

《実施例48～52および比較例25》

次に、元素MとしてNiを用いた場合において、活物質におけるNiの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、

実施例5と同様にして、表13に示す組成の正極活物質*

10*を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表13に示す。

【0081】

【表13】

	組成	y	z	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例25	$Li_{1.01}Co_{0.9492}Mg_{0.05}Ni_{0.0008}O_2$	0.0008	1.01	1050°C	271°C
実施例48	$Li_{1.01}Co_{0.949}Mg_{0.05}Ni_{0.001}O_2$	0.001	1.01	1050°C	347°C
実施例49	$Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Ni_{0.005}O_2$	0.005	1.01	1050°C	350°C
実施例50	$Li_{1.01}Co_{0.94}Mg_{0.05}Ni_{0.01}O_2$	0.01	1.01	1050°C	351°C
実施例51	$Li_{1.01}Co_{0.93}Mg_{0.05}Ni_{0.03}O_2$	0.03	1.01	1050°C	350°C
実施例52	$Li_{1.01}Co_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O_2$	0.05	1.01	1050°C	351°C

【0082】

《実施例53～57および比較例26》

次に、元素MとしてCaを用いた場合において、活物質におけるCaの含有率(y値)について、さらに詳細に検討した。

具体的には、原料混合物の組成を変化させたこと以外、

実施例6と同様にして、表14に示す組成の正極活物質※

※を得た。上記活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を組み立て、その電池の過充電安定性を実施例1と同様に、GC/MS測定により評価した。結果を表14に示す。

30 【0083】

【表14】

	組成	y	z	焼成温度	GC/MS 極大値
比較例26	$Li_{1.01}Co_{0.9492}Mg_{0.05}Ca_{0.0008}O_2$	0.0008	1.01	1050°C	270°C
実施例53	$Li_{1.01}Co_{0.949}Mg_{0.05}Ca_{0.001}O_2$	0.001	1.01	1050°C	350°C
実施例54	$Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Ca_{0.005}O_2$	0.005	1.01	1050°C	357°C
実施例55	$Li_{1.01}Co_{0.94}Mg_{0.05}Ca_{0.01}O_2$	0.01	1.01	1050°C	357°C
実施例56	$Li_{1.01}Co_{0.93}Mg_{0.05}Ca_{0.03}O_2$	0.03	1.01	1050°C	357°C
実施例57	$Li_{1.01}Co_{0.9}Mg_{0.05}Ca_{0.05}O_2$	0.05	1.01	1050°C	360°C

【0084】

なお、各実施例で得られた電池と同様の電池の充放電サイクルを、3.0～4.2Vの電圧範囲で繰り返したところ、 $y < 0.001$ の範囲においては、サイクル特性の劣化が見られた。一方、 $0.03 < y$ の範囲においては、サイクル特性は改善されたが、異種元素の増加による容量低下が生じた。

【0085】

【発明の効果】

表1～14から明らかなように、各実施例では、酸素発生スペクトルの酸素発生ピークの極大値が、各比較例に比べて、飛躍的に上昇した。従って、本発明によれば、過充電時においても高い耐熱性を保持する非水電解質二次電池を得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の一例の一部を切り欠いた斜視図である。

50 【図2】実施例1に係る正極活物質の電池電圧4.2

V、4.45V、4.6Vおよび4.8Vの充電状態におけるそれぞれのX線回折パターン(a)、(b)、(c)および(d)を示す図である。

【図3】実施例1および比較例1に係る過充電状態の正極活性物質のGC/MS測定におけるそれぞれの酸素発生スペクトル(A)および(B)を示す図である。

【図4】実施例1および比較例1に係る過充電状態の正極活性物質の示差走査熱量測定における重量減少スペクトル(X)および(Y)を示す図である。

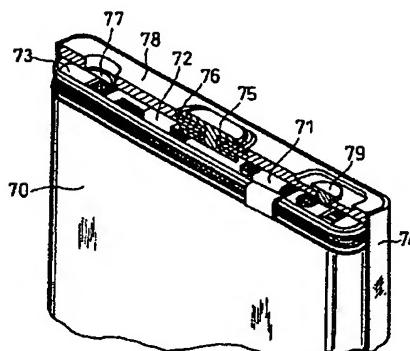
【図5】比較例1に係る正極活性物質の電池電圧4.2V、4.45V、4.6Vおよび4.8Vの充電状態におけるそれぞれのX線回折パターン(a)、(b)、

(c)および(d)を示す図である。

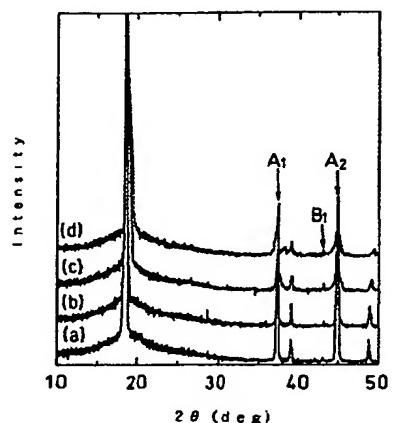
【符号の説明】

- 70 電極群
- 71 アルミニウム製正極リード
- 72 ニッケル製負極リード
- 73 ポリエチレン樹脂製の絶縁板
- 74 電池ケース
- 75 ニッケル製負極端子
- 76 絶縁材料
- 77 安全弁
- 78 封口板
- 79 アルミニウム製の封栓

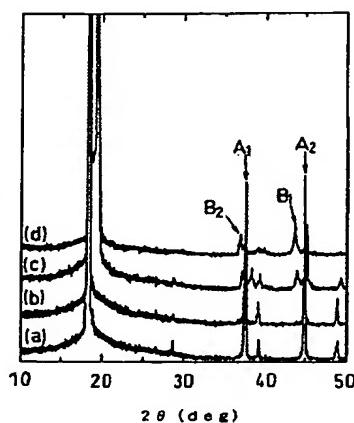
【図1】



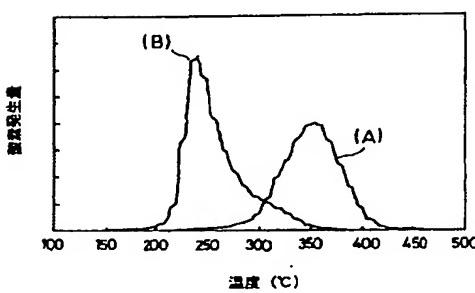
【図2】



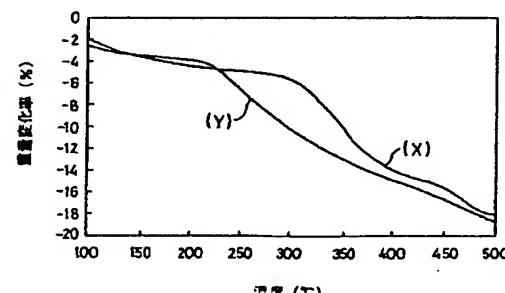
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02 HJ00 HJ02
HJ14 HJ18
5H050 AA03 AA15 BA17 CA08 CB08 HA00 HA02 HA13 HA14 HA18